

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001296412 A**

(43) Date of publication of application: **26.10.01**

(51) Int. Cl
G02B 5/08
G02B 5/02
G02F 1/1335

(21) Application number: **2000112198**

(22) Date of filing: **13.04.00**

(71) Applicant: **MTSUI CHEMICALS INC**

(72) Inventor: **YOSHIDA HIROTAKA**
FUKUDA SHIN

(54) **SEMITRANSMISSIVE REFLECTING SHEET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a paper white type semitransmissive reflecting sheet which is brighter than a conventional one and has high durability when used in a reflective liquid crystal display using also a backlight.

SOLUTION: A transparent oxide layer, a metallic layer and a transparent oxide layer are successively disposed on a rugged layer formed on a polymer film by coating the film with fine particles and a binder in such a way that the weight of the film is adjusted to a specified weight range.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-296412
(P2001-296412A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001. 10. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 2 B	5/08	G 0 2 B	5/08
	5/02		5/02
G 0 2 F	1/1335	G 0 2 F	1/1335

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-112198(P2000-112198)

(22) 出願日 平成12年4月13日 (2000. 4. 13)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 吉田 浩隆

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 福田 伸

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半透過反射シート

(57) 【要約】

【課題】 バックライト併用型の反射型液晶表示装置に用いた際に、従来よりも明るいペーパーホワイトタイプで、しかも、高耐久性をもつ半透過反射シートを提供する。

【解決手段】 高分子フィルムに、その重量がある特定の重量範囲になるように微細粒子及びバインダーを塗布することにより形成された凹凸層の上に、透明酸化物層、金属層、透明酸化物層の3層を順に構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルム(A)、主として粒子層からなる凹凸層(B)、透明酸化物からなる層(C)、銀単体または銀を主体とする合金からなる金属層

(D)、および、透明酸化物からなる層(E)を、ABCDEの構成順に有する半透過反射シートであって、波長550nmにおける該半透過反射シートの(E)層側からの光線透過率が、1%以上、50%以下であることを特徴とする半透過反射シート。

【請求項2】 主として粒子層からなる凹凸層(B)が、平均粒径1μm以上、15μm以下である微細粒子、および、バインダーにより形成され、かつ、該微細粒子が凹凸層の体積に対し5~52体積%の割合になるように配合され、該凹凸層の乾燥重量(g/cm²)が下記式(1)の条件を満足するものであることを特徴とする請求項1記載の半透過反射シート。

式(1): $0.75 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b) \leq \text{乾燥重量 (g/cm}^2\text{)} \leq 2.5 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b)$

〔但し、 $p=100/(1+(100/v-1) \times b/a)$ であり、 r は使用した微細粒子の半径の平均値(cm)、 p は凹凸層中の微細粒子の割合(重量%)、 v は凹凸層中の微細粒子の割合(体積%)、 a は用いた微細粒子の密度(g/cm³)、 b は用いたバインダーの密度(g/cm³)を表す。〕

【請求項3】 微細粒子が、アクリル系粒子であることを特徴とする請求項2に記載の半透過反射シート。

【請求項4】 バインダーが、アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項2または3に記載の半透過反射シート。

【請求項5】 透明酸化物からなる層(C)が、酸化アルミニウムが0~5重量%ドーブされた酸化亜鉛、或いは、インジウムとスズの酸化物(ITO)からなる層であり、該膜厚が1~20nmであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の半透過反射シート。

【請求項6】 金属層(D)が、銀単体、または、銀に対し銅とパラジウムを合わせて0.001~2重量%含有している銀を主体とする合金からなる層であり、該金属層の膜厚が10~65nmであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の半透過反射シート。

【請求項7】 透明酸化物からなる層(E)が、膜厚1~50nmの珪素酸化物からなる層、または、膜厚1~20nmの酸化アルミニウムが0~5重量%ドーブされた酸化亜鉛またはインジウムとスズの酸化物(ITO)からなる層であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の半透過反射シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はバックライト併用型の反射型液晶表示装置に用いられる反射シートに関する

る。さらに詳しくは本発明は、液晶パネルの背面にバックライトとして、冷陰極管、EL(Electro Luminescence)発光素子、発光ダイオードなどの光源を備えたバックライト併用型の反射型液晶表示装置に用いられる反射体に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶表示装置はこれまでのCRTディスプレイに比べ、薄型であり省スペース化できる、また、低電圧で作動する、消費電力が少なく省エネルギー化できる、などの特徴から、中小型機器のディスプレイを中心に広く用いられている。なかでも暗闇においては、バックライトを用いるバックライト併用型の反射型液晶は、常にバックライトを用いる透過型液晶表示装置に比べ低消費電力であることから、携帯電話、PHS、電子手帳、携帯情報端末、電子計算機、各種操作パネルなどに使用されている。現在、主として用いられているバックライト併用型の反射型液晶表示装置は、人側より、偏光板、液晶表示パネル、偏光板、半透過反射シート、バックライトで構成されている。明るい室内では、半透過反射体によって反射された外光(太陽光、照明など)を利用して、また、暗闇ではバックライトを点灯し、半透過反射体を通して光を利用してそれぞれ表示を行っている。

【0003】 理想的な液晶表示とは、明るく、そしてどこから見ても同様な表示品質が得られるものであり、私たちが普段使用している本などの印刷物の様な物であるといわれている。よって、反射型液晶表示装置に用いられる反射シートも紙のように四方八方に均一に光を拡散する反射シート(ペーパーホワイトタイプ)が好ましいと考えられる。しかしながら、液晶表示装置では、一般に先述した構成であるため、入射光は偏光板—液晶表示パネル—偏光板を通過し、半透過反射シートに到達した後、半透過反射シートにより反射された光は再度、偏光板—液晶表示パネル—偏光板を通過し外部へ到達するため、入射光に対して、反射光の光量は光損失を考慮すると3分の1以下に落ち暗くなってしまうという問題点があった。また、半透過反射シートの場合、その性質上、透過光線はある程度とおす必要があるため、反射光は実際にはさらに70~90%程度の明るさとなっている。よって、均一に光を拡散する半透過型反射シートを液晶表示装置に用いると、実際は暗くなり、使用できない。

【0004】 そこで現状では、金属光沢をもつ正反射成分の大きい反射シートを用い、ある範囲に光を集中することによって明るい表示を実現している。しかしながら、このような正反射成分の大きな反射体では、光の入射角と見る角度(受光角)が一致する場合は非常に明るいものの、見る角度(受光角)がずれると一気に暗くなってしまう、つまり視野角が狭いという欠点がある。視野角を広げるには拡散成分を増やす必要があるが、拡散成分を増やすことはせっかく集中させた光を広げること

になり全体的に暗くなってしまうという問題がある。この視野角を広げるためには反射体の反射特性（光の集中と分散）を制御することが必要であり、これまで多くの検討がなされてきた。反射体の反射特性を制御する方法としては、反射面（金属薄膜層）を形成する基材（高分子フィルム）を凹凸化する方法が一般的である。

【0005】凹凸化方法としては、（１）高分子フィルム表面にエンボス加工を施し凹凸構造を形成した後、表面を溶剤で処理して滑らかにする方法、（２）高分子フィルム表面に SiO_2 などの粒子を高圧空気とともに吹き付けるサンドブラスト方法、（３）エッチング法などの化学的方法、などが挙げられる。

【0006】しかしながら、（１）、（２）の方式では機械的物的方法によりフィルム表面に凹凸形状を形成する方式のためフィルムの材質の選択の幅が狭く、また、厚みもある程度厚くしなければならないという欠点がある。また、（２）の方法では硬いサンド（ SiO_2 ）の形状が不均一なことから、得られる凹凸形状も激しく、かつ、不均一に粗れており、アルカリ溶液処理などで表面の一部を溶解しても、この粗れを十分に均一化することができず、得られる凹凸構造が非常に不均一になるという欠点がある。さらにまた、（３）のような化学的方法においても、フィルムの材質の選択がシビアであり、また、処理後の洗浄乾燥が大変であるという欠点がある。現状では、これらの方法では、凹凸層の成形方法自体に欠点があり、また、出来た凹凸層においても依然として狭い視野角の範囲に光が集中するため、明るさ（輝度）が等しい理想的な反射特性は得られていない。よって、より高拡散で理想的な反射特性を得るためには、これまでよりもさらに制御された凹凸表面を用いる必要があった。

【0007】一方、反射層に用いられる金属によっても、その反射率は大きく左右される。例えば、一般的に用いられる金属層として、銀及びアルミニウムを例にとり比較すれば、同等の透過率を有する半透過型反射シートを作製した場合、銀を使用した方が、アルミニウムを用いた場合より、５～１０％程度、反射率が高いものが得られている。しかしながら、近年の液晶表示装置の普及に伴い、その用途も多様化し、より過酷な使用条件での要求も高まっており、長時間の耐久性が要求されている。一般的な実装信頼性に関しては、中耐久条件として、 $60^\circ\text{C} \times 90\% \text{RH} \times 500 \text{hr}$ での耐久性が求められているが、反射層に銀のみを用いた場合、上記の中耐久条件において、表面に多数の凝集点が発生し、見た目が悪くなると共に、反射率の低下を招くという欠点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、バックライト併用型の反射型液晶表示装置に用いた際に、従来よりも明

るいペーパーホワイトタイプで、高耐久性をもつ半透過反射シートを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、凹凸構造及び反射層の構成について鋭意検討した結果、驚くべきことに、高分子フィルムに、その重量がある特定の重量範囲になるように微細粒子及びバインダーを塗布することにより形成された凹凸層の上に、透明酸化物質層、金属層、透明酸化物質層の３層を順に構成することにより、上記の課題を解決出来ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、①高分子フィルム

(A)、主として粒子層からなる凹凸層(B)、透明酸化物質からなる層(C)、銀単体または銀を主体とする合金からなる金属層(D)、および、透明酸化物質からなる層(E)を、ABCDEの構成順に有する半透過反射シートであって、波長550nmにおける該半透過反射シートの(E)層側からの光線透過率が、1%以上、50%以下であることを特徴とする半透過反射シート、

②主として粒子層からなる凹凸層(B)が、平均粒径1μm以上、15μm以下である微細粒子、および、バインダーにより形成され、かつ、該微細粒子が凹凸層の体積に対し5～52体積%の割合になるように配合され、該凹凸層の乾燥重量(g/cm^2)が下記式(1)の条件を満足するものであることを特徴とする前記①に記載の半透過反射シート、に関するものである。

式(1)： $0.75 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100 - p)/b) \leq \text{乾燥重量}(\text{g}/\text{cm}^2) \leq 2.5 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100 - p)/b)$

〔但し、 $p = 100 / (1 + (100/v - 1) \times b/a)$ であり、 r は使用した微細粒子の半径の平均値(cm)、 p は凹凸層中の微細粒子の割合(重量%)、 v は凹凸層中の微細粒子の割合(体積%)、 a は用いた微細粒子の密度(g/cm^3)、 b は用いたバインダーの密度(g/cm^3)を表す。〕さらに、本発明は、③微細粒子が、アクリル系粒子であることを特徴とする前記②に記載の半透過反射シート、

④バインダーが、アクリル系樹脂であることを特徴とする前記②または③に記載の半透過反射シート、

⑤透明酸化物質からなる層(C)が、酸化アルミニウムが0～5重量%ドーパされた酸化亜鉛、或いは、インジウムとスズの酸化物(ITO)からなる層であり、該膜厚が1～20nmであることを特徴とする前記①～④のいずれかに記載の半透過反射シート、

⑥金属層(D)が、銀単体、または、銀に対し銅とパラジウムを合わせて0.001～2重量%含有している銀を主体とする合金からなる層であり、該金属層の膜厚が10～65nmであることを特徴とする前記①～⑤のいずれかに記載の半透過反射シート、

⑦透明酸化物質からなる層(E)が、膜厚1～50nmの

珪素酸化物からなる層、または、膜厚1~20nmの酸化アルミニウムが0~5重量%ドーパされた酸化亜鉛またはインジウムとスズの酸化物(ITO)からなる層であることを特徴とする前記①~⑥のいずれかに記載の半透過反射シート、に関するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の半透過反射シートは、高分子フィルム(A)上に、主として、特定の平均粒径により構成される微細粒子(以下、フィラーとも言う)を特定の重量割合でバインダーに配合し、乾燥重量がある特定の重量になるように塗布して凹凸構造を有する層(B)を形成した後、該凹凸層上に、透明酸化物からなる層(C)、銀単体または銀を主体とする合金からなる金属層(D)、および、透明酸化物からなる層(E)を順に形成した半透過反射シートである。

【0012】本発明の半透過反射シートにおいて、基材として使用される高分子フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ビスフェノールA系ポリカーボネートなどのポリカーボネート類、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、セルローストリアセテートなどのセルロース誘導体類、ポリ塩化ビニリデンなどのビニル系樹脂、ポリアミド類、ポリアミド類、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、フッ素系樹脂などの各種プラスチックからなるフィルムが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではなく、透明性があり、ある程度ガラス転移点が高く、平滑な表面をもつものであれば使用できる。なかでもポリエチレンテレフタレートが好ましい。使用される高分子フィルムの厚みは、特に限定されるものではないが、通常は10~400 μ m程度、好ましくは10~200 μ m程度が、さらに好ましくは25~100 μ m程度である。

【0013】本発明において、高分子フィルム上に形成される凹凸層(B)は、主として、フィラーとなる微細粒子及びバインダーにより形成される。フィラーとなる微細粒子としては、微細粒子を分散させたバインダーの硬化被膜中で透明性を示すものであればよく、例えば、アクリル、ポリスチレン、ビニルベンゼン等の有機粒子をはじめ、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアなどからなる無機微粒子や、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム酸化アンチモンなどの導電性透明微粒子などを用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なかでも、アクリル樹脂が好ましい。

【0014】高分子からなる微細粒子の調整方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などが挙げられる。なかでも乳化重合法が最も一般的であるが、近年、分散重合法も盛んに行われている。どの重合法においても、生成する高分子は分散媒に難溶であり、分散媒と

高分子間の表面張力により粒子化する。高分子粒子は、粒子表面に結合又は吸着している保護コロイドによって安定化され、さらに粒子内架橋によっても安定化される。これらの方法の中でも特に、分散重合法を用いた場合、サブミクロンから数十ミクロンまでの広い範囲の粒子が得られる特徴がある。

【0015】高分子フィルムの表面に所望の粗さを得るためのフィラーとなる微細粒子の平均粒子径は、1~15 μ mであり、好ましくは2~10 μ mであり、さらに好ましくは3~8 μ mである。平均粒子径が1 μ m未満では、粒子の埋没で凹凸構造の表面が形成しにくくなり、また、15 μ mを越えると凹凸構造の起伏が大きくなり、きめの粗い反射シートとなる。なお、微細粒子の粒径分布は小さい方が好ましい。粒径の標準偏差の平均粒径に対する割合は50%以下が好ましく、より好ましくは30%以下で、さらに好ましくは20%以下である。粒径分布が上記の割合を大きく超えると、制御された凹凸構造を得ることが難しくなる。

【0016】本発明において、バインダーとして用いるものは、硬化時に透明性を有していればよく、例えば、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリメタアクリロニトリル樹脂、エチルシリケートより得られる重合体などの珪素樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂や、これらの混合物などが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。なかでも、アクリル系樹脂が好ましい。

【0017】また、本発明において凹凸層の形成方法としては、フィラーである微細粒子及びバインダーを、高分子フィルム上に塗布することで形成する。塗布する際、フィラーである微細粒子をバインダー中に分散させるための溶媒としては、トルエン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、イソプロピルアルコールなどが好ましく用いられる。これらは塗布作業時に一般的に用いられる溶媒であり、これら以外でも基材高分子フィルムやフィラー微細粒子に影響を与えない溶媒であれば、問題なく使用できる。また、塗布溶液には、必要に応じてぬれ剤や増粘剤、分散剤、消泡剤などの添加剤も加えられることもある。

【0018】フィラーとなる微細粒子の配合割合としては、塗工溶液における固形分(フィラー+バインダー)中のフィラーの体積%で表され、通常固形分100体積%に対し5体積%以上、52体積%以下が好ましく、より好ましくは10体積%以上、45体積%以下、さらに好ましくは20体積%以上、40体積%以下である。フィラーの使用量が5体積%以下の場合、十分な光拡散性を得ることが出来ず、52体積%を越えると複屈折により十分な反射光が得られなくなる。

【0019】本発明の半透過反射シートの製造に際して、高分子からなる微細粒子を、バインダー中に溶剤を用いて分散させた溶液を塗工する際は、分散溶液を調合後、4時間、好ましくは12時間、さらに好ましくは24時間おいた後に塗工することが好ましい。高分子からなる微細粒子は溶剤の影響を受け、数時間の間、経時で膨潤するため、分散溶液調合後、すぐに塗工を行うと、微細粒子の粒径が経時で変化するため、凹凸構造が不均*

$$\text{式(1)}: 0.75 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b) \leq \text{乾燥重量 (g/cm}^2\text{)} \leq 2.5 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b)$$

好ましくは、下記式(2)の条件

$$\text{式(2)}: 0.75 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b) \leq \text{乾燥重量 (g/cm}^2\text{)} \leq 2.0 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b)$$

であり、より好ましくは、下記式(3)の条件である。

$$\text{式(3)}: 0.75 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b) \leq \text{乾燥重量 (g/cm}^2\text{)} \leq 1.5 \times 2r \times 10^2 / (p/a + (100-p)/b)$$

凹凸層の重量が、前記式(1)の左辺の値より少なくなると、粒子の数が少なすぎて高分子フィルム上に所望の凹凸構造を得ることが出来ない。また、凹凸層の重量が前記式(1)の右辺の値より大きくなると、粒子の数が多くなりすぎて制御された凹凸構造を作ることが難しくなる。

【0021】本発明でいう重量とは、乾燥後(ドライ)重量を表す。乾燥前(ウェット)での重量(塗布量)は、コーティングに用いるグラビア版やメイヤーバーの番手を選ぶ上で有用であるが、実測が困難であることが多い。そこで、実際には乾燥後の膜厚や、乾燥後の塗布重量を測定し評価することが多い。しかしながら、粒子層は凹凸層になっているため、必ずしも塗布量と膜厚が一致しない。よって、乾燥後(ドライ)の重量で評価を行うことが好ましいと考えられる。ドライ重量の測定方法としては、例えば、凹凸層表面の微細粒子及びバインダーを溶解する溶剤により丁寧にふき取り、剥がれた凹凸層及び溶剤を乾燥させ、溶剤を蒸発させることにより容易に計量することができる。

【0022】本発明では、基材高分子フィルム上に微細粒子による凹凸層を形成する方法としては、種々の溶液塗工法が思考されるが、その際の塗布量はウェット重量で制御される。塗工液中の固形分の重量%をNで示した場合、ウェット重量とドライ重量の間には実質的に、 $\text{ウェット重量 (g/cm}^2\text{)} = \text{ドライ重量 (g/cm}^2\text{)} / N \times 100$

の関係がある。よって、前記式(1)は下記式(4)と表すことができる。

$$\text{式(4)}: 0.75 \times 2r / N \times 10^4 / (p/a + (100-p)/b) \leq \text{塗布量} \leq 2.5 \times 2r / N \times 10^4 / (p/a + (100-p)/b)$$

但し、ウェット重量は前述したとおり、塗布方法や、乾

*一になると共に、分散溶液の粘度も経時で変化するため、塗工条件の調整が困難になることがある。

【0020】本発明の半透過反射シートは、高分子フィルム上に、前記の主としてバインダーと微細粒子からなる組成物を特定重量塗布して得られる形成される凹凸層を有することを特徴とする。高分子フィルム上に形成される凹凸層の重量は、乾燥重量(g/cm²)が下記式(1)の条件を満たすものである。

乾燥条件により、最終的な乾燥重量と整合性がとれない場合が多々あるため、あくまでも塗工中の目安の値とし、評価はドライ重量で行う。

【0023】以下に本発明における凹凸層を形成する方法について説明する。はじめに、ロールコータについて説明する。ロールコータとは、メタリングロールとアプリケーションロールとバックアップロールの3本で構成され、メタリングロールの配置される位置により、正回転ロールコータとリバースロールコータに分けられる。メタリングロールの役目はアプリケーションロール上に、塗工剤を正確に一定量保持させることであり、アプリケーションロール上に存在する塗工剤の量は、アプリケーションロールとメタリングロールとのニップ幅及び、相対的表面速度で調整される。実際の操作では、アプリケーションロールとメタリングロールはそれぞれ独立に速度をコントロールする。このことは広範囲の塗工剤を取り扱う場合に特に重要であり、大部分の塗工剤では、メタリングニップにおける相対速度の関係を正しく調整することによって、極めて平滑な外観の塗膜を得ることが出来る。正回転ロールコータにおいては、メタリングロールとアプリケーションロールの周速を等速にするとロール間ニップの出口で塗液が分裂する際に、液が上下に引っ張られ、分裂模様を生じるため、アプリケーションロールの方をより速く回転させる。一般的には、メタリングロールとアプリケーションロールの間隔は少し離して計量の一部を受け持たせている。この間隔が離れすぎるとリング状のパターンを生じるという欠点がある。

【0024】ロールコータにおいてアプリケーションロールが逆回転しながら塗工するのがリバースロールコータである。リバースロールコータにおいて、塗膜厚さは互いに接するロール間の間隙の大きさ、各ロールの周速比、塗工液の粘度、固形分濃度などにより決定される。このコータの長所は、(1)広い粘度範囲にわたって塗布が可能である、(2)走行中に塗膜厚さを調整できる、(3)塗膜厚さを大幅に変えることが出来る、(4)支持体の表面に沿った塗膜表面が形成され、ミクロにみて塗膜厚さが均一である、(5)ピックアップロールを共有するため溶剤の損失が少ないこと、などが挙げられる。

【0025】しかしながら一方で、(1)メタリングロ

ールの速度が速すぎると、アプリケーションロール上に計量された塗工剤に粗い波状模様がで、この模様はフィルム表面に移動したとき同じ模様として現れてしまう、

(2) メタリングロールを理想的速度より遅くすると、アプリケーションロール上に計量された塗工剤に同心円の隆起が生じる、(3) 塗工剤槽内でのかき混ぜ効果が強く泡が発生しやすい、(4) アプリケーションロールによるホンピング作用が強くなり、オーバーフローを防ぐため塗工剤溜めを深くする必要がある、(5) エッジクッタの取り付けが困難であり、バックアップロールに段を付ける必要がある、(6) ホンピング作用による塗工剤の飛散問題から、塗工速度に制限がある、などの欠点もある。

【0026】グラビアコート法は、グラビアロール、バックアップロール、アジャストロールで構成され、液槽の中に浸かっているグラビアロールは、表面に凹凸の彫刻加工が施されており、その凸部に付着した塗工液をドクタブレードでかき落とし、凹部で塗工液を計量して支持体に転移させる方法であり、塗工量の調整はグラビアセルの形状、深さ、メッシュ、塗工液の固形分濃度などにより行う。グラビアセルから被塗物への塗工剤の転移に影響を与える因子は、粘度と表面張力である。セルの形状には、ピラミット型、格子型、斜線型であり、ピラミット型<格子型<斜線型の順に塗工量が大きくなる。この方法の長所は、運転技術を要せずに、幅広でも塗工厚さが均一で、薄膜コーティング出来ることにある。一方で(1) 塗工剤の転移率は浅いセルでは極めて少なく約50%が最大である。(2) 塗工剤の転移機構より深いセルでは塗工剤のメニスカスはセルの中心が凹み、セルの壁に沿って塗工剤が付着した形をしているため、被塗物に塗工した後の塗膜には中心が抜けてドーナツ状の環として現れる、などの短所も挙げられる。

【0027】ロッドコート法は、正回転のアプリケーションロールで支持体に塗工液を転移してから、外径6~10mmくらいのロッドの周りに0.1~0.8mmくらいの太さのピアノ線またはステンレス線を密に巻いたもので、過剰の塗液を削り落として計量する方式であり、この方式では、ロッド上の支持体の張力を一定に保つことが安定した塗工量を得るために重要である。したがって、支持体の幅方向に張力の差があると左右の塗工量に差ができる。ロッド前後の押さえローラー間は距離的に出来るだけ近づけ、この部分での支持体のシワやたるみを発生させないようにしないと、走行方向に筋が生じるという欠点がある。

【0028】ブレードコート法は、パンにバターを塗るときのように、ブレードによって塗工剤を計量し、平坦化する方法である。塗工量に影響を与える因子としては、ブレードの厚さ、ブレードの圧力、ブレードの切線との角度、ブレードの圧着部の長さ、ブレードの斜角、塗工剤の粘弾性、塗工速度などである。また、バックアップ

ロールの上部に垂直にナイフを設置し、ロールによって搬送される支持体とナイフエッジとの間隙により塗工厚さを計量するナイフコータでは、塗工量の決定要因としては、支持体とナイフエッジの間隙、塗工速度、塗工剤粘度、塗工液溜めの支持体への圧力、ナイフエッジの形状などが挙げられる。

【0029】ダイコート(押し出し)法とは、ホッパーなどに溜められた溶液を、ポンプ圧力によりダイから押し出しフィルム表面に塗布する方法である。ダイコート法では通常供給された塗布液のすべてが再循環することなくフィルム上に塗布される。よって、塗布量はポンプ送出量とラインスピードによって決定される。また、非常に低い粘度の塗布液を用いる場合は、幅方向で十分なダイ内部圧が得られず、塗工量が不均一になる場合があるが、その際にはフィード部分のオリフィスギャップを狭くすることによりダイ内部圧を均一とすることで対応する。また、ダイの先端部分は計量ブレードとして用いられ、幅方向の塗布量の均一性を高めている。例えば先端部分を唇状に丸めたダイコート法は、リップコート法とも呼ばれているが、塗布量の均一性のみならず良好な塗布面を得るにはこのようにダイの先端部分に工夫を凝らしたものが好ましく用いられる。ダイコート(押し出し)法の長所としては、高速塗工、高生産性、塗工厚さの均一性、広範囲に塗装が出来る、などが挙げられ、短所としては、生産量が少ないときには、スタート時や幅変更時のロスがやや多くなることなどがある。上記の他にも種々の塗布方法が考えられるが、本発明の要求を満たす塗工法としては、塗工時のゲル化によるブツの発生も考慮すると、ダイコート法が、中でもリップコート法の使用が好ましい。

【0030】本発明の半透過反射シートにおいて、反射層は凹凸層上に形成される3層からなる。凹凸層側からの第1層は透明酸化物からなる層(C)、第2層は銀単体または銀を主体とする合金からなる金属層(D)、第3層は透明酸化物からなる層(E)である。第1層の透明酸化物層(C)に用いられる透明酸化物としては、酸化アルミニウムが0~5重量%ドーパされた酸化亜鉛、または、インジウムとスズの酸化物(ITO)が好ましく用いられる。第2層の金属層(D)に用いられる銀を主体とする合金としては、銀に対し銅及びパラジウムが合わせて2重量%以下の範囲で含有されている合金が好ましく用いられる。第3層の透明酸化物層(E)に用いられる透明酸化物としては、珪素酸化物、酸化アルミニウムが0~5重量%ドーパされた酸化亜鉛、または、インジウムとスズの酸化物(ITO)が好ましく用いられる。

【0031】金属薄膜層の形成法は、湿式法及び乾式法がある。湿式法とはメッキ法の総称であり、溶液から金属を析出させ膜を形成する方法である。具体例をあげるとすれば、銀鏡反応などがある。一方、乾式法とは、真

空成膜法の総称であり、具体的に例示するとすれば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法などがある。とりわけ、本発明には連続的に成膜するロール・ツー・ロール方式が可能な真空成膜法が好ましく用いられる。

【0032】真空蒸着法では、金属の原材料を電子ビーム、抵抗加熱、誘導加熱などで溶融させ、蒸気圧を上昇させ、好ましくは13.3mPa (0.1mTorr) 以下で基材表面に蒸発させる。この際に、アルゴンなどのガスを13.3mPa以上導入させ、高周波もしくは直流のグロー放電を起こしても良い。スパッタ法には、DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法、ECRスパッタ法、コンベンショナルRFスパッタ法、コンベンショナルDCスパッタ法などを使用する。スパッタ法においては、原材料は金属の板状のターゲットを用いればよく、スパッタガスにはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンなどを使用するが、好ましくはアルゴンが用いられる。ガスの純度は99%以上が好ましいが、より好ましくは99.5%以上である。

【0033】また、透明酸化膜の形成には、真空成膜法が好ましく用いられる。主として、スパッタ法が使用され、スパッタガスにはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等を使用し、場合によっては酸素ガスを用いることもある。基材高分子フィルム上に形成する薄膜の厚さは、半透過反射シートとした際に光線透過率が1%以上、50%以下になるように考慮して決められる。

【0034】第1層である透明酸化物層(C)の厚みは、1~20nmが好ましく、さらに好ましくは、5~10nmである。かかる層の厚みが1nmより薄い場合は、所望のバリアー効果が得られず、第2層の銀を主体とする層(D)に凝集を発生させる。また、20nmより厚くしてもその効果に変化が無いばかりか、資源を有効に利用するという観点からも好ましくない。

【0035】第2層である銀単体或いは銀を主体とする合金からなる金属層(D)の厚みは、10~65nmが好ましい。かかる層の厚みが10nmより薄い場合は、透過光が多すぎて半透過反射シートからバックライトが透けて見えてしまうため好ましくない。また、65nmよりも厚くした場合、十分な透過光が得られなくなり、バックライト使用時に暗い表示となってしまう好ましくない。

【0036】第3層である透明酸化物層(E)においては、珪素酸化物を用いる場合の層の厚みは1~10nmが好ましく、より好ましくは1~7nm、さらに好ましくは1~5nmである。かかる層の厚みが1nmより薄い場合は、所望のバリアー効果が得られず、第2層の銀を主体とする層に凝集を発生させる。また、10nmよ

り厚くしてもその効果に変化が無いばかりか、資源を有効に利用するという観点からも好ましくない。また、酸化アルミニウムが0~5重量%ドーブされた酸化亜鉛層、または、インジウムとスズの酸化物(ITO)を用いる場合の層の厚みは1~20nmが好ましく、さらに好ましくは、5~10nmである。かかる層の厚みが1nmより薄い場合は、所望のバリアー効果が得られず、第2層の銀を主体とする層に凝集を発生させる。また、20nmより厚くしてもその効果に変化が無いばかりか、資源を有効に利用するという観点からも好ましくない。

【0037】前記各層の膜厚の測定方法としては、触針粗さ計、繰り返し反射干渉計、マイクロバランス、水晶振動子法などを用いる方法があり、特に水晶振動子法では成膜中に膜厚が測定可能であるため所望の膜厚を得るのに適している。また、前もって成膜の条件を定めておき、試料基材上に成膜を行い、成膜時間と膜厚の関係を調べた上で、成膜時間により膜厚を制御する方法もある。

【0038】半透過反射シートは、用途に応じて透過率を調整し使用されるため、必要に応じて、第2層である銀単体または銀を主体とする合金からなる金属層(D)の膜厚を調整する。また、金属薄膜層の酸化及び硫化等の腐食防止のためや、取り扱い性の向上のために、第3層の上にさらに保護シートを設けることは、本発明の半透過反射シートの信頼性を向上させる意味から好ましい。

【0039】保護層としては、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂及びウレタン系樹脂などの透明樹脂が、また、酸化珪素、フッ化マグネシウム、窒化珪素などの透明無機薄膜が用いられる。保護層は粘着剤により、金属薄膜層上にラミネートされる。粘着剤としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂など透明性を有しているものであれば問題なく使用される。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれによりなら制限されるものではない。

【0041】実施例1

平均粒子が5 μ mであるアクリル系樹脂〔根上工業(株)製、品名：アートパール〕と、バインダーとしてアクリル系樹脂〔三井化学(株)製、品名：アルマテックスE269〕(共に密度1.2g/cm³)を、トルエンとエチルメチルケトンからなる溶剤を用いて、固形分比35%、固形分中の粒子の割合を37.0体積%とした溶液を調合した。粘度は約40cPであった。これらの物性値を前記式(1)に代入することにより、塗布重量範囲を計算したところ4.5(g/m²) \leq 乾燥重量(g/m²) \leq 10.8(g/m²)となったため、ドライ塗布量が8.5g/m²となるようにポンプ圧力

とラインスピードを調整し、厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムの上に、リップコート法にて塗布を行った。この際、ブツによる筋は観察されず、良好な塗布面が得られた。得られたシートに、第1層（C）として、DCマグネトロンスパッタ法で、2%の Al_2O_3 がドープされた酸化亜鉛（純度99.9%）をターゲットとし、純度99.5%のアルゴンをスパッタガスとして、酸化亜鉛を膜厚5nmになるように形成した。このシートをスパッタ装置から取り出すことなく、第2層（D）として、同様にDCマグネトロンスパッタ法で、純度99.9%の銀をターゲットとし、純度99.5%のアルゴンをスパッタガスとして銀を膜厚33nmになるように成形した。次いで、このシートをスパッタ装置から取り出すことなく、第2層（E）として、RFマグネトロンスパッタ法にて純度99.9%の SiO_2 をターゲットとし、純度99.5%のアルゴンをスパッタガスとして、 SiO_2 を膜厚5nmになるように成形した。得られたシートに、保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計（型式U-3400）に150 ϕ の積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行ったところ、反射率80.0%、拡散反射率69.1%、全光線透過率14.9%を得た。測定後の半透過反射シートを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して表面を観察したところ、金属の凝集は見られなかった。また、再度分光光度計により、全反射率、拡散反射率を測定した結果、反射率が80.1%、拡散反射率が69.3%、全光線透過率が14.7%と湿熱前とほとんどかわらず、光学特性の劣化も見られなかった。結果を（表1）に示した。

【0042】実施例2

実施例1において、第1層として、2%の Al_2O_3 がドープされた酸化亜鉛の代わりに、ITO（純度99.9%）を厚さ5nmになるようにスパッタしたこと以外は、実施例1に準じて半透過反射シートを作製した。得られたシートに、保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計（型式U-3400）に150 ϕ の積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行ったところ、反射率80.1%、拡散反射率70.0%、全光線透過率14.8%を得た。測定後の半透過反射シートを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して表面を観察したところ、金属の凝集は見られなかった。また、再度分光光度計により、全反射率、拡散反射率を測定した結果、反射率が79.9%、拡散反射率が69.7%、全光線透過率が15.0%と湿熱前とほとんどかわらず、光学特性の劣化も見られなかった。結果を（表1）に示した。

【0043】実施例3

実施例1において、第2層として、銀の代わりに銅及びパラジウムを合わせて1重量%含有する銀の合金（純度99.9%）を厚さ35nmになるようにスパッタし、第3層として、 SiO_2 の代わりに2%の Al_2O_3 がドープされた酸化亜鉛を厚さ5nmになるようにスパッタしたこと以外は、実施例1に準じて半透過反射シートを作製した。得られたシートに、保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計（型式U-3400）に150 ϕ の積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行ったところ、反射率78.2%、拡散反射率68.1%、全光線透過率15.1%を得た。測定後の半透過反射シートを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して表面を観察したところ、金属の凝集は見られなかった。また、再度分光光度計により、全反射率、拡散反射率を測定した結果、反射率が78.3%、拡散反射率が68.2%、全光線透過率が15.0%と湿熱前とほとんどかわらず、光学特性の劣化も見られなかった。結果を（表1）に示した。

【0044】実施例4

実施例3において、第1層として、2%の Al_2O_3 がドープされた酸化亜鉛の代わりに、ITO（純度99.9%）を厚さ5nmになるようにスパッタしたこと以外は、実施例3に準じて半透過反射シートを作製した。得られたシートに、保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計（型式U-3400）に150 ϕ の積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行ったところ、反射率78.6%、拡散反射率67.7%、全光線透過率15.6%を得た。測定後の半透過反射シートを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して表面を観察したところ、金属の凝集は見られなかった。また、再度分光光度計により、全反射率、拡散反射率を測定した結果、反射率が78.4%、拡散反射率が68.1%、全光線透過率が15.7%と湿熱前とほとんどかわらず、光学特性の劣化も見られなかった。結果を（表1）に示した。

【0045】実施例5

実施例1において、第1層の2%の Al_2O_3 がドープされた酸化亜鉛の膜厚を20nm、第2層の銀の膜厚を43nm、第3層の SiO_2 の膜厚10nmとしたこと以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを作製した。得られたシートに、保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計（型式U-3400）に150 ϕ の積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行ったところ、反射率86.4%、拡散反射率75.5%、全光線透過率5.2%を得た。測定後の半透過反射シートを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。

500時間経過後、シートを取り出して表面を観察したところ、金属の凝集は見られず、色も白いままだった。また、再度分光光度計により、全反射率、拡散反射率、全光線透過率を測定した結果、反射率が86.2%、拡散反射率が75.1%、全光線透過率5.4%と湿熱前とほとんどかわらず、光学特性の劣化も見られなかった。

【0046】実施例6

実施例1において、第1層の2%の Al_2O_3 がドーブされた酸化亜鉛の膜厚を3nm、第2層の銀の膜厚を13nm、第3層の SiO_2 の膜厚3nmとしたこと以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを作製した。得られたシートに、保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行ったところ、反射率49.1%、拡散反射率38.9%、全光線透過率45.2%を得た。測定後の半透過反射シートを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して表面を観察したところ、金属の凝集は見られず、色も白いままだった。また、再度分光光度計により、全反射率、拡散反射率、全光線透過率を測定した結果、反射率が49.2%、拡散反射率が38.8%、全光線透過率45.1%と湿熱前とほとんどかわらず、光学特性の劣化も見られなかった。

【0047】比較例1

実施例1において、第2層としてAl(純度99.9%)をスパッタしたこと以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを作製した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0048】比較例2

実施例1において、第1層として2%の Al_2O_3 がドーブされた酸化亜鉛(純度99.9%)をスパッタしないこと以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを作製した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0049】比較例3

実施例1において、第3層として SiO_2 をスパッタしないこと以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを作製した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0050】比較例4

実施例1において、PETフィルム上に塗布する量を $3g/m^2$ とすること以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを形成した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0051】比較例5

実施例1において、PETフィルム上に塗布する量を $15g/m^2$ とすること以外は、実施例1に準じて、半透過反射シートを形成した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0052】比較例6

実施例1において、塗布溶液調合時に固形分中の粒子の割合を2体積%とした溶液を調合したこと以外は、実施例1に準じて半透過反射シートを作製した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置した。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0053】比較例7

実施例1において、塗布溶液調合時に固形分中の粒子の割合を70体積%とした溶液を調合したこと以外は、実

施例1に準じて半透過反射シートを作製した。得られたシートに保護層をラミネートした後、日立自記分光光度計(型式U-3400)に150φの積分球を設置し、550nmにおける全反射率、拡散反射率、全光線透過率測定を行った。測定後のサンプルを、恒温恒湿槽に入れ、60℃、90%RHの湿熱条件で500時間放置し*

*た。500時間経過後、シートを取り出して、表面観察、反射率、拡散反射率及び全光線透過率の測定を行った。結果を(表1)に示した。

【0054】

【表1】

処方	反射率 %		拡散反射率 %		全光線透過率 %		備考	総合評価
	湿熱前	湿熱後	湿熱前	湿熱後	湿熱前	湿熱後		
実施例1	80.0	80.1	69.1	69.3	14.9	14.7	—	○
実施例2	80.1	79.9	70.0	69.7	14.8	15.0	—	○
実施例3	78.2	78.3	68.1	68.2	15.1	15.0	—	○
実施例4	78.6	78.4	67.7	68.1	15.6	15.7	—	○
実施例5	84.4	86.2	75.5	75.1	5.2	5.4	—	○
実施例6	49.1	49.2	38.9	38.8	45.2	45.1	—	○
比較例1	73.3	73.2	60.8	60.5	15.1	15.3	銀に比べ反射率が低い	△
比較例2	79.1	78.6	68.7	67.9	15.3	15.4	多数の凝集点の発生	×
比較例3	78.8	73.1	68.1	62.0	15.2	17.2	多数の凝集点の発生	×
比較例4	79.3	78.9	30.0	29.8	14.2	14.8	拡散光が少なく視野角狭い	×
比較例5	70.4	70.2	61.2	60.8	15.4	15.6	反射率が低い	×
比較例6	85.2	85.3	32.4	32.6	4.0	3.9	拡散光が少なく視野角狭い	×
比較例7	71.3	71.0	60.2	59.8	12.5	13.1	反射率が低い	×

【0055】

【発明の効果】本発明の半透過反射シートは、半透過型液晶表示装置に用いた場合、非常に優れた耐久性を示し、湿熱条件下においても反射率の低下が見られず、ま※

※た、従来の半透過反射シートより高反射率であり、半透過型液晶表示能力を向上させることを可能にするものであり、本発明の工業的意義は大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H042 BA02 BA15 BA20 DA04 DA11
DA15 DA17 DA18 DA21 DB01
DB06 DB11 DC01 DC02 DC07
DE00
2H091 FA08X FA08Z FA15Z FA16Z
FA42Z FA44Z FA45Z FB02
FB12 FB13 FC12 LA17 LA18